

## Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

PUBLICATION NUMBER : 07192759  
PUBLICATION DATE : 28-07-95

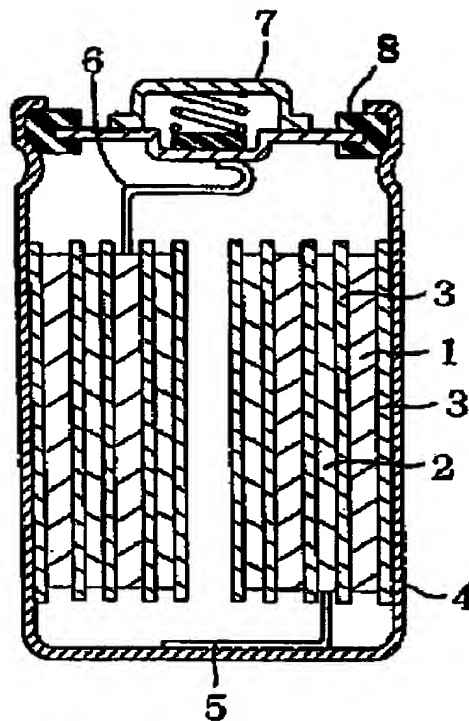
APPLICATION DATE : 24-12-93  
APPLICATION NUMBER : 05327902

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : SAITO TOSHIHIKO;

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS SYSTEM  
ELECTROLYTE BATTERY



ABSTRACT : PURPOSE: To suppress self discharge during storage and increase shelf life by adding phenolic resin to a nonaqueous system electrolyte.

CONSTITUTION: A positive electrode 1 and a negative electrode 2 using lithium as an active material are spirally wound through a separator 3 impregnated with a nonaqueous system electrolyte comprising a solute selected from the group comprising  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ , and  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , a solvent selected from the group comprising ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, 1,2-dimethoxyethane, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethylmethyl carbonate, tetrahydrofuran, and 1,3-dioxolane, and 0.5-30.0wt.% phenolic resin to constitute a spiral electrode body. The spiral electrode body is inserted into a battery can 4, then the negative electrode 2 is connected to the battery can 4 through a negative conductor 5, and the positive electrode 1 is connected to a battery cover 7 through a positive conductor 6.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-192759

(43) 公開日 平成7年(1995)7月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-327902

(22) 出願日 平成5年(1993)12月24日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 末森 敦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 岡田 敬

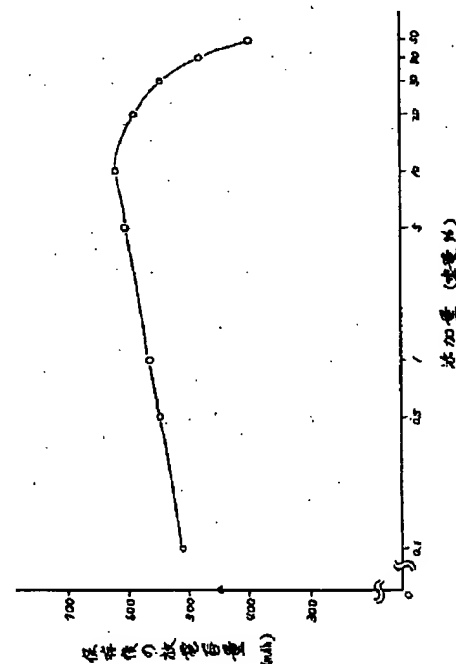
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液電池

(57) 【要約】

【目的】 非水系電解液電池を保存した場合の自己放電を抑制し、保存特性を向上させる、優れた非水系電解液を提案する。

【構成】 正極と、リチウムを活性物質とする負極と、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  からなる群より選ばれた溶質とエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランからなる群より選ばれた溶媒からなる非水系電解液とを備えた非水系電解液電池において、非水系電解液に、レゾール樹脂、ノボラック樹脂及びそれらの誘導体からなる群より選択された少なくとも1種のフェノール樹脂を添加する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、リチウムを活性物質とする負極と、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群より選ばれた溶質とエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランからなる群より選ばれた溶媒からなる非水系電解液とを備えた非水系電解液電池において、前記非水系電解液にフェノール樹脂を添加したことを特徴とする非水系電解液電池。

【請求項2】 前記フェノール樹脂が、レゾール樹脂、ノボラック樹脂及びそれらの誘導体からなる群より選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解液電池。

【請求項3】 前記フェノール樹脂が、前記非水系電解液に対して、0.5重量%から30.0重量%の範囲で添加されたことを特徴とする請求項1記載の非水系電解液電池。

【請求項4】 前記フェノール樹脂が、前記非水系電解液に対して、5.0重量%から20.0重量%の範囲で添加されたことを特徴とする請求項3記載の非水系電解液電池。

【請求項5】 前記正極が、カーボン材料からなることを特徴とする請求項1記載の非水系電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【従来の技術】 負極活性物質として例えばリチウムを用いる非水系電解液電池は、高エネルギー密度を有する電池として注目されており、活発な研究が行われている。一般にこの種電池では、非水系電解液を構成する溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン等の単体及び混合物が使用されている。そして、この中に溶解される溶質として、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等を列挙することができる。

【0002】ところで、このような溶媒及び溶質からなる非水系電解液を有する電池を充電状態で保存した場合、溶質の何らかの作用によって非水系電解液が分解されるため、保存後の電池の容量が低下する傾向がある。また、負極材料として、グラファイト、コークスなどのカーボン材料を使用した場合、前記傾向が一層強くなる。特に、二次電池においては充電時のカソード還元反応により、電極材料、溶質及び溶媒とが反応を起こし、非水系電解液を分解させやすい状況を作ってしまう。従

って、保存時の自己放電を抑制することは、この種電池の実用化において重要な課題となっている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、この種電池を保存した場合の自己放電を抑制し、保存特性を向上させる、優れた非水系電解液を提案するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、正極と、リチウムを活性物質とする負極と、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群より選ばれた溶質とエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランからなる群より選ばれた溶媒からなる非水系電解液とを備えた非水系電解液電池において、非水系電解液にフェノール樹脂を添加したことを特徴とするものである。

【0005】前記フェノール樹脂としては、レゾール樹脂、ノボラック樹脂及びそれらの誘導体からなる群より選択された少なくとも1種が好適である。そして、このフェノール樹脂の添加量としては、非水系電解液の重量に対して、0.1重量%から40.0重量%の範囲で添加効果が認められる。好ましくは、0.5重量%から30.0重量%、特に好ましくは5.0重量%から20.0重量%の範囲が、この種非水系電解液電池の保存後の放電容量の低下を抑制するという観点から、最適である。

【0006】この電池の正極としては、マンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブを含む金属酸化物を使用することができる。

【0007】また、負極としては、リチウム金属あるいはリチウムの吸蔵・放出が可能な合金、例えばリチウム-アルミニウム合金、カーボン材料、例えばコークスやグラファイトを使用することが可能である。

## 【0008】

【作用】 フェノール樹脂を含む非水系電解液を用いると、添加したフェノール樹脂が非水系電解液を安定化させる。即ち、添加したフェノール化合物に含まれる酸素原子の孤立電子対が、電解質のアニオンを取り囲んでしまう。この結果、電解質のアニオンが直接溶媒と接する確率が低くなり、非水系電解液の分解を抑制するものと考察できる。この様にして、電池の保存特性を向上させることが可能となる。

## 【0009】

【実施例】 以下に、本発明の実施例につき詳述する。

(実施例1：非水系二次電池) 図1に、本発明電池の一実施例としての円筒形非水系二次電池の半断面図を示す。図中、正極1は、700℃～900℃の温度範囲で

(3)

特開平7-192759

3

4

熱処理したリチウム含有二酸化コバルトを活物質として用い、このリチウム含有二酸化コバルトと導電剤としてのカーボン粉末と結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを85:10:5の重量比で混合し、次にこの混合物を集電体に塗布した後、100℃～150℃で熱処理して作製したものである。一方、負極2は、カーボン材料であるグラファイト（黒鉛）と結着剤としてのフッ素樹脂粉末と85:15の重量比で混合し、次に、この混合物を集電体に塗布した後100℃～150℃で熱処理して作製した。この正極1と負極2の間には、本発明の要点である非水系電解液が含浸されたセパレータ3が介装され、渦巻き電極体を構成している。この電極体を負極端子を兼ねる電池缶4に挿入する。前記負極2には一端を介して負極導電体5が接続されており、この負極導電体5は電池缶4と電気接続をするべく、電池缶4の内部缶底に電気溶接されている。一方、正極1には正極導電体6が接続されており、正極端子を兼ねる電池蓋7と電気接続されている。この電池蓋7は、ポリプロピレン製の絶縁パッキング8を介して、電池缶4と絶縁され、電池缶4を密封している。

【0010】そして、非水系電解液としてエチレンカーボネート（EC）と1,2-ジメトキシエタン（DME）の混合溶媒（体積比で5:5）に溶質としてヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を1mol/lの割合で溶解したものにフェノール樹脂として、数平均分子量が400～500のレゾール樹脂を10重量%の割合で添加したものをを用いて、外径13.8mm、高さ48.9mmの本発明電池Aを作製した。

【0011】一方、比較例として、数平均分子量が400～500のレゾール樹脂を添加しない電解液を使用し

【0012】これら電池を用い電池の保存特性を比較した。この結果を表1に示す。この時の実験条件は各電池を満充電後、60℃で2ヶ月間保存し、実際に電池を放電させ初期容量と比較し、自己放電率（%）を算出するというものである。これにより、本発明電池Aは、比較電池Uに比して、保存時に自己放電が抑制されていることがわかる。

【0013】

【表1】

| 電池種類   | 自己放電率（%） |
|--------|----------|
| 本発明電池A | 3.2      |
| 比較電池U  | 10.0     |

【0014】（実施例2：非水系二次電池）前記実施例1の本発明電池Aと同様の構成を有する電池を作製し、非水系電解液に添加するフェノール樹脂、即ち数平均

子量が400～500のレゾール樹脂の添加量を変化させ、保存後の電池の放電容量を比較した。この時の実験条件は、満充電後の電池を60℃で3ヶ月間保存し、電池の放電容量（mAh）を実測するというものである。

【0015】この結果を、図2に示す。図2は、フェノール樹脂である数平均分子量が400～500のレゾール樹脂の添加量（重量%）を横軸に、保存後の放電容量（mAh）を縦軸に取ったものである。この結果より、レゾール樹脂の添加量として、非水系電解液の重量に対して、0.1重量%から40.0重量%の範囲で添加効果が認められ、保存後の電池容量の低下を抑制している。尿素化合物の添加量として、好ましくは、0.5重量%から30.0重量%、特に5.0重量%から20.0重量%の範囲が、保存後の電池の放電容量を低下させないという観点から、最適である。

【0016】尚、この添加範囲については、数平均分子量が400～500のレゾール樹脂以外のフェノール樹脂においても、同様の傾向が観察される。

（実施例3：非水系二次電池）有機溶媒としてプロピレンカーボネート（PC）と1,2-ジメトキシエタン（DME）の混合溶媒（体積比で5:5）を用いた以外は、前記実施例1の本発明電池A及び比較電池Uと同様の電池を作製し、それぞれ本発明電池B及び比較電池Vとした。

【0017】また、フェノール樹脂に数平均分子量が400～500のレゾール樹脂を用いたものを本発明電池C、数平均分子量が700～800のノボラック樹脂を用いたものを本発明電池Dとした。

【0018】これら電池を用い電池の保存特性を比較した。この結果を表2に示す。この時の実験条件は各電池を満充電後、60℃で2ヶ月間保存し、実際に電池を放電させ初期容量と比較し、自己放電率（%）を算出するというものである。これにより、本発明電池B、C及びDは、比較電池Vに比して、保存時に自己放電が抑制されていることがわかる。

【0019】

【表2】

| 電池種類   | 自己放電率（%） |
|--------|----------|
| 本発明電池B | 3.0      |
| 本発明電池C | 3.1      |
| 本発明電池D | 3.1      |
| 比較電池V  | 10.5     |

【0020】更に、フェノール樹脂として、数平均分子量が350～450のレゾール樹脂を用いた電池を作製

(4)

特開平7-192759

5

6

し、保存特性を調べたが、上記本発明電池B～Dと同様の特性が観察された。これより、数平均分子量が1000以下程度の範囲においては、その値が電池の保存特性に大きな影響を与えないものと推察する。

【0021】尚、上記実施例においては、非水系電解液に溶解させる溶質として $\text{LiPF}_6$ を例示したが、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を使用できるのはいうまでもない。また、有機溶媒としてエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒、プロピレンカーボネートと1,2-

10

【発明の効果】上述した如く、非水系電解液にフェノール樹脂を添加することにより、この種非水系電解液電池の保存特性を向上させるものであり、その工業的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

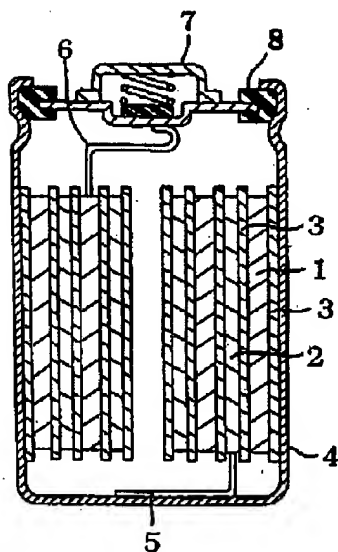
【図1】図1は、本発明電池の半断面図である。

【図2】図2は、レゾール樹脂の添加量と電池の保存後の放電容量との関係を示す図である。

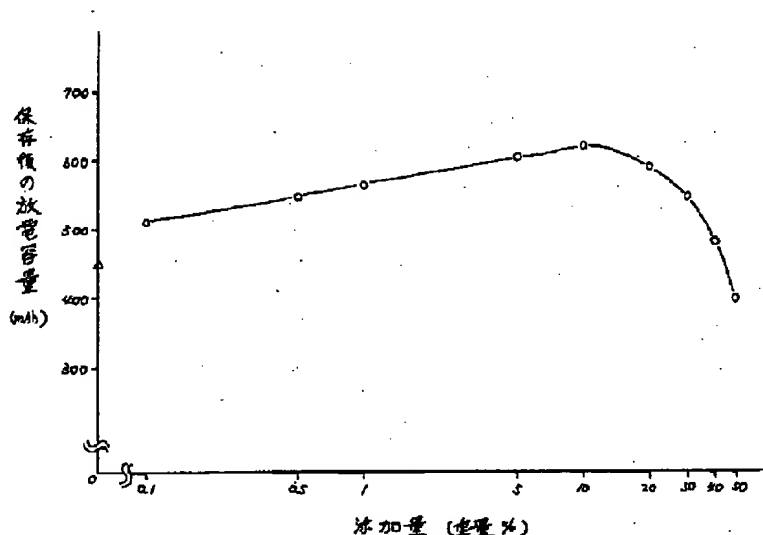
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池缶
- 5 負極集電体
- 6 正極集電体
- 7 電池蓋
- 8 絶縁パッキング

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 齋藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内